

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-246395

(43)公開日 平成11年(1999) 9月14日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

A 6 1 K 9/70

3 2 0

A 6 1 K 9/70

3 2 0

C 0 9 J 5/06

C 0 9 J 5/06

201/00

201/00

審査請求 有 請求項の数13 O L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願平10-298962  
(62)分割の表示 特願平2-506855の分割  
(22)出願日 平成2年(1990) 4月24日

(31)優先権主張番号 3 5 0 . 7 2 3  
(32)優先日 1989年5月11日  
(33)優先権主張国 米国 (U S)  
(31)優先権主張番号 4 9 7 . 9 4 0  
(32)優先日 1990年3月23日  
(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 398040734  
ランデック コーポレイション  
アメリカ合衆国 カリフォルニア 94025  
-1010, メンロ パーク, ヘブン アベニ  
ュー 3603  
(72)発明者 レイ エフ. スチュワート  
アメリカ合衆国 カリフォルニア 94061  
レッドウッド シティ, ハンプトン  
アベニュー 2567  
(72)発明者 エドワード イーミル シュミット  
アメリカ合衆国 カリフォルニア 94306  
パロ アルト, コロンビア 2344  
(74)代理人 弁理士 山本 秀策

(54)【発明の名称】 温度活性接着剤アセンブリ

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 結晶化可能ポリマーにより処方された温度活性接着性組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 温度活性接着剤アセンブリを備える工程と、(B) 該温度活性接着剤アセンブリを、その接着層が粘着性を有している間に、該基材に加圧する工程と、を包含する、温度可逆的接着により本体部材を基材に固定する方法。その温度活性接着剤アセンブリが、

(1) 本体部材と、(2) 該本体部材に固定されたポリマー接着性組成物の層とを有し、ポリマー接着性組成物が (i) 少なくとも一つの結晶化可能ポリマーを40~100重量%含有し、該結晶化可能ポリマーは、(a) 温度 $T_0$ で熔融し初め、且つ(b) せいぜい ( $T_0 + 15$ ) °C の温度 $T_m$ で完全に熔融するものであり、(ii)  $T_0$ より下の温度では実質的に非粘着性であり、および (iii)  $T_0$ より下の温度から $T_m$ より上の温度に加熱すると粘着性を有する。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】温度可逆的接着により本体部材を基材に固定する方法であって、

(A) 温度活性接着剤アセンブリを備える工程と、

(B) 該温度活性接着剤アセンブリを、その接着層が粘着性を有している間に、該基材に加圧する工程と、を包含し、該温度活性接着剤アセンブリが、(1) 本体部材と(2) 該本体部材に固定されたポリマー接着性組成物の層とを有し、

該ポリマー接着性組成物が

(i) 少なくとも一つの結晶化可能ポリマーを40～100重量%含有し、該結晶化可能ポリマーは、(a) 温度 $T_0$ で溶融し初め、且つ(b) せいぜい( $T_0 + 15$ )℃の温度 $T_m$ で完全に溶融するものであり、

(ii)  $T_0$ より下の温度では実質的に非粘着性であり、および

(iii)  $T_0$ より下の温度から $T_m$ より上の温度に加熱すると粘着性を有するようになる、方法。

【請求項2】前記結晶化可能ポリマーが、少なくとも20ジュール/gの溶融熱を有する側鎖結晶化可能ポリマーである、請求項1に記載の方法。

【請求項3】前記 $T_m$ がせいぜい( $T_0 + 10$ )℃である、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】前記 $T_m$ がせいぜい( $T_0 + 5$ )℃である、請求項3に記載の方法。

【請求項5】前記接着剤アセンブリが、前記接着剤層が $T_0$ より下の温度で前記基材に位置決めされ、その後、該層が粘着性を有するように加熱される、請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】前記側鎖結晶化可能ポリマーが、(a) 14～22の炭素原子の結晶性n-アルキル基を有する少なくとも一つのn-アルキルアクリレートまたはメタクリレートと、(b) 非結晶性のアルキル基を有する少なくとも一つのアルキルアクリレートまたはメタクリレートと、から導かれるユニットを有する側鎖結晶化可能ポリマーである、請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】前記温度活性アセンブリが医療用アセンブリであり、人体に適用される、請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】前記結晶化可能ポリマーが、10～28℃の結晶化点を有する、請求項6に記載の方法。

【請求項9】前記接着剤層が、適用される人体により加温される、請求項6又は7に記載の方法。

【請求項10】前記結晶化可能ポリマーが、アクリル酸から導かれるユニットを有する側鎖結晶化可能ポリマーである、請求項7～9のいずれかに記載の方法。

【請求項11】前記温度活性接着剤アセンブリが非医療用アセンブリであり、金属、ガラス、プラスチックまたは他の非多孔性基材に適用される、請求項1～6のい

れかに記載の方法。

【請求項12】前記結晶化可能ポリマーが、(a) 炭素原子14～22のn-アルキル基を有する少なくとも一つのn-アルキルアクリレートまたはメタクリレートと、(b) メチルアクリレートと、(c) アクリル酸と、から導かれるユニットを有する側鎖結晶化可能ポリマーである、請求項11に記載の方法。

【請求項13】(C) その接着力を下げるために $T_0$ より下の温度に接着剤層を冷却する工程と、(D) 前記基材から前記本体部材を剥離する工程と、を包含する、請求項1～12のいずれかに記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は接着性組成物およびアセンブリに関する。詳しくは、医療用およびその他の目的のための接着性組成物およびアセンブリに関する。

**【0002】**

【従来の技術】感圧接着剤(PSA)はよく知られており、産業用、家庭用および医療用の様々な用途に使用されている。感圧接着剤は通常は粘着性があり、基材に塗布すると瞬間粘着性を示すという特徴をもつ。PSAを製造するには様々なポリマー、例えば、アクリルおよびメタアクリルエステルのホモポリマーまたはコポリマー、ブチルゴムベースのシステム、シリコン、ウレタン、ビニルエステルおよびアミド、オレフィンコポリマー材料、天然または合成ゴムなどが使用されている。

【0003】代表的には、基材に塗布したあとPSAの接着強さは同じであるかまたは時間の経過と共に増大する。接着強さの増大は、一定の時間を過ぎるとポリマーの流れが増大、または湿潤性が向上する結果であり得る。もしくは極性基材への水素結合、または共有結合的なまたはイオンの化学的相互作用の結果であり得る。基材へ塗布したあと接着剤を剥すことが望まれることが多い。例えば、塗装作業中にある部分を覆い隠すためにテープを基材に貼り付けてもよいが、作業が終わるとテープを剥す必要がある。壁紙をPSAにより貼り付けることができるが、通常は後になって剥すことが望まれる。例えばバンドエイド、外傷用医療材料、経皮薬剤送達装置、またはモニタ用もしくは刺激用電極に付着させてヒトの皮膚に塗布される接着剤は後になって剥す必要がある。これらの例またはその他多くの場合において、過激な化学薬品または特殊な装置を使用しなくても接着剤が即座に除去可能であることが望ましい。

【0004】特にヒトの皮膚に使用する目的の接着剤には、理想的な性能特性として困難で矛盾する技術的な要件が必要とされる。理想的な医療用接着剤は、まず、皮膚の塗布部位に対して刺激性がなく、しかも該部位に瞬時に接着するものでなければならない。同時に、実際に目的の部位に塗布されるまでは他のものに接着してはならないことは明かである。接着剤は必要な限り長い期間

接着性を維持し、また不本意に剥がれることのないものでなければならない。さらに、接着剤は湿気または高湿度にさらされると弱体化または破壊されるものであってはならない。最後に、外傷を保護するために、または電極もしくは他の装置の位置を固定するために、接着剤は皮膚の動きに抵抗し、また接着剤の支持体からの物理的負荷を皮膚へ転移し得るものでなければならない。

【0005】従って、1つの局面において本発明は、特に医療用(すなわち皮膚への接着用)に使用され、また上記の必要要件を満たす接着性組成物およびアセンブリを目的とするものである。以下に詳しく述べるように、これらの医療用接着剤アセンブリは「温度活性」(すなわち「温度感応性」)である。つまり医療用接着剤アセンブリは、(1)「予め位置決め可能な」、すなわち皮膚温度以下ではほぼ非粘着性であり、皮膚からの熱を十分に吸収して粘着性が強くなる前に皮膚の正確な部位に当てがうことが可能である。このあと接着剤は通常のPSAと同じ方法で皮膚に接着する。(2)冷却により剥離可能、すなわち皮膚温度では強い皮膚への接着力を示すが、冷却により接着性を失う。または(3)上記実施態様(1)および(2)の組合せ。これら実施態様のすべては、粘着状態とほぼ非粘着状態の間の急速な転移を示す接着性組成物を含む。例えば、接着剤アセンブリが正常な皮膚転移温度を越えて熱せられると、接着剤の成分は粘着性が強まり、接触するほとんどすべてのものに粘着する。すなわちリリースライナーが存在すればこれと共に強い接着力を形成する。しかし、該アセンブリは皮膚転移温度より数度ほど冷却されると、接着剤は接着性を失ってライナーから剥すことが可能となり、また急速に非粘着状態に戻る。

【0006】本発明はまた、以下に述べるような温度活性接着性組成物を使用する他のタイプのアセンブリおよび装置も目的としている。本開示から容易に推察し得るように、本発明の接着性組成物の温度感応性は極めて用途が広く、アセンブリを多くの異なる状況下で使用可能である。他の使用例としては、「冷却」ラベルまたはテープ、すなわち所望する使用期間中は基材に強く粘着するが冷却すると容易に剥し得るもの、および通常は非粘着性であるが、室温を僅かでも越える温度に暖められると直ちに粘着性となる熱活性接着剤アセンブリがある。

【0007】以下の参考資料は本発明の1つ以上の局面に関係するものである。S.C. TeminによるEncyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 13 (New York: John Wiley & Sons, 1988)、pp. 345-368、およびHandbook of Pressure-Sensitive Adhesive Technology, Donates Satas編 (New York: Van Nostrand Reinhold Co., Inc., 1982)は共に医療用および他の接着剤についての包括的な概観を提供している。A.H. LandrockによるAdhesives Technology Handbook (Park Ridge, New Jersey: Noyes Publications, 1985)、pp. 154-15

6、およびHandbook of Adhesive Bonding, C.V. Cagle編 (New York: McGraw-Hill, 1982)の中の「Hot-melt Adhesives」pp. 8-1から8-17でT. Flanaganはホットメルト接着剤、すなわち溶融物として基材に塗布され冷却により固化して接着する接着剤について述べている。本発明の接着性組成物とは対照的に、ホットメルト接着剤は流動性ポリマーを含み、可逆接着は可能ではない。

【0008】Beedeによる米国特許第3,635,754号は、一時的に感圧性となるポリオレフィンをベースとした接着剤製品について述べている。これは融点より少なくとも15°C以上に加熱することにより活性化し、冷却後も長期間にわたって粘着性が維持される。(これに比べて、本出願人の接着剤製品は、室温を僅かに越える温度に少し暖めるだけでよい2、3の「暖活性」組成物以外は熱による活性化を必要としない。そして、接着性が温度可逆的な場合の実施態様においては、冷却時に非常に速やかに粘着性が失われる。)学説により拘束されるのは望まないが、Beedeにより述べられた組成物(実施例3c参照)の、非粘着性から強い粘着性の接着剤まで15度以上の領域にわたる粘着性の等級付けは、本出願人の組成物にみられる急速な転移とは対照的に、組成物中に存在する非晶質および結晶性組成物の相対的な画分の結果であると仮定される。Beedeの教示に従って製造されたオレフィン中の結晶性組成物のすべてが正確に同じ温度で溶融転移を示すとは限らない。(すなわち、狭い温度領域でほとんどが非晶質物質の状態からほとんどが結晶性物質の状態に、またその逆に急速に転換される場合には、粘着性から非粘着性へ急速に変化する結果となる。ある温度では非常に高レベルの結晶性をもつが、これより僅かに高い温度では非常に高レベルの非晶質物質をもつようなポリマー組成物を調製することにより、比較的小さい温度領域において所望の接着剤の転換を行うことが可能であることを出願人は見出した。)

【0009】Knappによる米国特許第3,284,423号は感圧性クロスリンク接着剤コポリマーについて述べ、溶液中では安定して貯蔵されるがコートおよび加熱されると直ちに硬化するとしている。このコポリマーはアクリル酸エステル、低級アルキルアクリレート(1-8個の炭素、好ましくは1-4個の炭素)、アクリル酸、およびアクリル酸またはメタクリル酸グリシジルよりなる。

【0010】Davis他による米国特許第3,535,195号は感圧性アミン含有接着剤について述べ、良好な粘着性を示すが基材から容易に剥離可能であると述べている。Guse他による米国特許第3,690,937号はフマル酸ジアルキルから調製された感圧性接着剤に関するものである。

【0011】Kosaka他による米国特許第3,838,079号はアルキルアクリレート(1-20C)と無水マレイン酸とから調製されたコポリマー樹脂について述べている。

【0012】Samourによる米国特許第3,299,010号は様々な接着性組成物について述べている。これらのいくつ

かはC-12からC-24の残基を含有する。この特許は結晶化を防ぐためにはより高級のアルキル残基が分岐されている必要があることを教示している。組成物のいくつかはアクリルアミドまたはその他の極性の基を含有し、湿った皮膚への接着性についてのクレームがなされている。

【0013】発明者DahlquistおよびZenkによる英国特許第870,022はオクタデシルアクリレート、アクリロニトリル、エチルアクリレート、およびアクリル酸のコポリマーを感圧性接着テープの低接着性バックサイズとして使用することを教示している。

【0014】PCT公開第W084/03837号はアクリレートに加えて酸化ポリアルキレンモノマーを含有するコポリマーの使用を教示している。このポリオキシアルキレンの部分接着性組成物に親水性を与え、これにより湿った皮膚への接着性が促進されると述べている。

【0015】欧州特許出願公開第062682号はニトログリセリンのための接着剤キャリアとして使用されるコポリマーにモノマーのドデシルメタクリレートを使用することについて述べている。その他のコモノマー（アクリル酸および短鎖アクリレート）が少量、反応混合物に添加され、コポリマーの特性を向上させる。

【0016】以下の参考文献は側鎖が結晶化可能ポリマーに関するものである。J. Polymer Sci.:Macromolecular Review 8:117 (1974)およびJ. Polymer Sci.:Polymer Chemistry Edition 19:1871-1873 (1981)。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】このように、当該技術の上述の欠点に取り組み、粘着性状態とほぼ非粘着性状態の間の急速な転移を示す、温度活性接着性組成物およびアセンブリを提供することが本発明の主要な目的である。

【0018】また、皮膚に塗布するための温度活性接着剤アセンブリを提供することも本発明の主要な目的である。

【0019】特に従来の接着テープおよび接着体が必要とするより少ない押す力、引っ張り力で、また傷もそれほどつけずに皮膚から剥離され得る医療用接着剤アセンブリを提供することも本発明の目的である。

【0020】室温でほぼ非粘着性であり、皮膚に塗布されると粘着性となり無限に接着性を保持する、温度活性で予め位置決め可能な医療用接着剤アセンブリを提供することも本発明の別の目的である。

【0021】皮膚温度で極めて粘着性であり、冷却により急速に粘着性を失う医療用接着剤アセンブリを提供することも本発明のもう1つの目的である。

【0022】上記2実施態様の利点および特性を組み合わせ、室温でほぼ非粘着性であり、皮膚と接触すると極めて粘着性となり、冷却により接着性を失う、予め位置決め可能な医療用接着剤アセンブリを提供することも本発明のさらなる目的である。

【0023】本発明のさらに別の目的は、ラベルとして役立つ温度活性接着剤アセンブリを提供することである。

【0024】本発明のさらにもう1つの目的は、通常は非粘着性であるが、室温よりほんの僅かだけ高い温度に暖められると粘着性となり得る接着性組成物と共に調製された「暖活性」接着剤アセンブリを提供することである。上述の接着剤アセンブリを作製および使用する方法を提供することも本発明のさらにもう1つの目的である。

【0025】

【課題を解決するための手段】本発明のさらに別の目的、利点および新規な特徴は、一部は以下の記述にて示され、また一部は以下の実験において当業者には明かである。または本発明の実施により習得され得る。

【0026】最も広い範囲の局面においては、本発明は温度活性の、感圧性接着剤を目的とする。ここで該接着剤は、約15°Cより低い溶融範囲にわたって起こる第1次溶融転移をもつポリマーを含有するポリマー組成物を含み、該ポリマーは、接着剤を溶融範囲より下の温度ではほぼ非粘着性に、また溶融範囲内またはそれより上の温度では粘着性にする効果を示すのに十分な量だけ組成物中に、存在する。上述のように、粘着性から非粘着性へのまたは非粘着性から粘着性への急速な転移は、ある温度で高レベルの結晶性をもち、これより僅かに高い温度で高レベルの非晶性物質をもつポリマー組成物を調製することにより達成され得ることを発明者はここに見出した。

【0027】本発明はまた医療用に使用するための温度活性接着剤アセンブリ、すなわち上述の接着剤を利用し、特に皮膚へ接着するのに有用である接着剤アセンブリを目的とする。本発明は以下の3つのタイプの医療用接着剤アセンブリを包含する。

【0028】これら医療用接着剤アセンブリの第1のものは、温度活性で「予め位置決め可能な」医療用接着剤アセンブリであり、室温でほぼ非粘着性、皮膚温度で粘着性である接着性組成物を塗布した表面をもつ本体部材を備えている。「予め位置決め可能な」とは、室温または接着剤が塗布される温度より低い他の温度で、接触するまでは接着剤が不必要に接着せず、位置決めおよび位置調製が可能であり、また皮膚または他の基材により暖められ、これにより接着剤成分がその転移点より高い温度に上昇し、このため接着剤成分が極めて粘着性となり皮膚または他の基材に接着するアセンブリを意味する。

【0029】第2の医療用接着剤アセンブリは、皮膚温度でまたは皮膚温度より僅かに低い温度で粘着性があるが、この温度より摂氏5から15度冷却されると接着性を失う接着性組成物によりコートされた表面をもつ本体部材を備えている。

【0030】第3の医療用接着剤アセンブリは上記の両

実施態様の特徴の組合せであり、予め位置決め可能であり（すなわち室温でほぼ非粘着性）、皮膚温度で極めて粘着性が強く、また冷却により粘着性が失われ得る。

【0031】これらの接着剤アセンブリは、選択されたポリマーにより柔軟な支持体がコートされた接着テープであり得る。またはこれらは同様にコートされたギプス包帯、副木、またはその他の固定装置を含み得る。組成物が温度による可逆接着性を備えている場合は、使用中は、すなわち固定装置と皮膚との間には強い粘着性が提供されるが、使用後は、冷却により接着剤は粘着性が実質的に下がり、固定装置を容易に剥離することが可能である。

【0032】非医療用接着剤アセンブリもまた本発明の範囲内であり、所望する使用期間の間、基材に強く粘着するが、冷却により容易に剥離可能である温度感応ラベルまたはテープ、および通常は非粘着性であるが室温より僅かに高い温度に暖められると粘着性となる暖活性接着剤アセンブリを含む。

【0033】

【発明の実施の形態】発明を実施するための最良の形態  
このように本発明は、医療用および非医療用の様々な用途において使用される温度活性接着剤アセンブリを目的とする。本発明の温度活性接着剤アセンブリのすべては、約5℃と約50℃との間に第1次溶融転移をもつポリマーを含有するポリマー組成物を利用し、この転移は約15℃より低い溶融範囲において、さらに好ましくは約10℃より低い範囲において起こる。溶融転移のためのこのような狭い範囲により、粘着性状態からほぼ非粘着性状態への転移（および／またはその逆）が極めて急速であることが確実となる。さらに現在開示されているアセンブリのすべてにおいては、前述のポリマーは、接着性組成物を溶融範囲より下の温度ではほぼ非粘着性に、また溶融範囲内またはそれより上の温度では粘着性にする効果を示すのに十分な量だけ存在する。これらの接着剤アセンブリは医療用と共に、ここに記述およびクレームしたさらに別のタイプの接着剤アセンブリを含む。

【0034】まず、医療用に使用される接着剤アセンブリについて述べると、これらのアセンブリは温度活性接着性組成物がコートされた表面をもつ本体部材を備えている。本体部材は例えばEKG電極またはその他のタイプの電極、接着テープの場合は柔軟な支持体、外科用材料、バンドエイド、薬物含有バンドエイド、経皮薬物投与パッチなどであり得る。またはギプス包帯、副木、または同様の固定装置であり得る。本発明の焦点はここで記述およびクレームされる接着剤アセンブリの特定の使用にあるのではなく、温度活性接着性組成物を様々なタイプの接着剤アセンブリに組み込むことにあるため、その他の皮膚接触の適用例も同様に本発明により包含されるものである。

【0035】次の3つのタイプの医療用接着剤アセンブリ

りが本発明により包含される。(I)最初はすなわち室温でまたは室温より低い温度でほぼ非粘着性であるが、皮膚に塗布されると比較的迅速に粘着性となる、予め位置決め可能な接着剤アセンブリ、(II)最初は粘着性であってもなくてもよいが、皮膚に強く接着し冷却により粘着性を失い得る接着剤アセンブリ、および(III)実施態様(I)および(II)の特性が組み合わされる、すなわち、最初はほぼ非粘着性で、皮膚に強く接着し、冷却と共に接着力を失う温度可逆システム。

【0036】実施態様(I)においては、接着性組成物は、室温（すなわち、ほとんどの場合で約25℃）より高いが皮膚温度と同じかまたは低い第1次転移温度または融点をもつポリマーを備えている。ここで使用される「融点」または「第1次転移」という用語は、ある平衡プロセスにより、最初は秩序ある配列に整合されていたポリマーの特定の部分が無秩序状態となる温度を意味する。「凍結点」という用語は、ある平衡プロセスにより、最初は無秩序状態であったポリマーの該特定部分が秩序ある配列に整合される温度を意味する。好ましくは、第1次転移温度または融点は約20℃から35℃の範囲、さらに好ましくは約25℃から30℃の範囲である。溶融は急速に、すなわち約10℃より小さい、好ましくは約5℃より小さい比較的狭い温度範囲において起こることが好適である。実施態様(I)においては、接着剤アセンブリは塗布の瞬間までほぼ非粘着性であり、皮膚に接触すると粘着性となる。いかなる種類の外部からの活性化も加える必要がない。（ほとんどのポリマーの溶融は示差走査熱量計、すなわち「DSC」によりモニタされ得る。溶融は通常は10℃の範囲において行われ、粘着の始まりは溶融の開始時点で起こる。ここで述べるポリマーの溶融「点」は、実際には溶融が始まる温度である。最も強い接着は温度が完全な溶融が行われるほどに十分高いとき起こる。）

【0037】この実施態様においては、接着剤は代表的には室温で完全に非粘着性であり、従って接着性組成物と共に処方された包帯、外傷用手当用品などは、短時間の内にまた望まないところに接着することなく、塗布、位置決め、および必要であれば位置調整がなされ得る。しかし、場合によっては、接着剤は室温で僅かに粘着性がある方が好適である。これによりリリースライナーは使用前に接着剤のコートに接着してコートを保護し得る。室温で僅かに粘着性をもたせるには、接着性組成物に標準感圧接着剤をしみ込ませることにより、または選択されたポリマーに粘着付与剤を混合させることにより行われ得る。

【0038】実施態様(II)においては、接着性組成物は単純な冷却法、例えば氷、氷袋などを加えることにより粘着性が失われるポリマーを備えている。この実施態様においては、ポリマーは、好ましくは約10℃から28℃の範囲、さらに好ましくは約15℃から25℃の範囲の、皮膚

温度より低い凍結（すなわち「結晶化」）点をもつ必要がある。ポリマーが急速に結晶化することもまた好適である。この点に関しては、シーディング剤すなわち結晶化触媒を、急速結晶化動力学を提供するポリマーに混入し得る。この実施態様においては、皮膚から接着剤アセンブリを剥離することが非常に容易となる。使用後は接着テープ、接着体などは使用温度よりほんの僅か低い温度に単純に冷却することにより皮膚に不当な傷を付けることなく容易に剥離され得る。

【0039】実施態様(III)においては、実施態様(I)および(II)の接着剤アセンブリの特性が組み合わされる。つまり、このクラスの接着剤アセンブリは温度可逆性接着性を示す。最初、使用前（室温）ではほぼ非粘着性であり、皮膚に塗布すると粘着性となり、そして急速に粘着性を失い、かくして冷却により皮膚から剥離され得る。この実施態様においては、接着剤アセンブリのポリマーは、実施態様(I)において述べられた範囲内の溶融点すなわち第1次転移温度、および実施態様(II)において述べられた範囲内の凍結すなわち結晶化温度をもつことが好適である。次に、医療用と共に非医療用の適用をもち得るこれらの実施態様について、本発明は「暖活性」接着剤アセンブリ（便宜上ここでは「実施態様(IV)」として示す）の使用もまた包含する。上述のようにこのようなアセンブリは、通常は非粘着性であるが、室温よりほんの僅か高く、好ましくは室温より約20℃を越えない高さ、より好ましくは室温より約15℃を越えない高さ、最も好ましくは室温より約10℃を越えない高さに温められると粘着性となり得る接着性組成物により処方される。このようなアセンブリは皮膚に塗布するのが適切であり、さらに多くの他の状況においても使用される。

【0040】またこの場合には、非粘着性から粘着性への転移は比較的小さな温度範囲、すなわち約15℃より小さい範囲において起こり、約45℃を越える活性化を必要としないことが望ましい。37℃までの温度は単にヒトの皮膚と接触することにより得られ得、一方、45℃までの温度は（例えばヘアドライヤーを使用することにより）容易に達成される。約45℃より高い温度は、皮膚はこの温度を越える温度にはそれほど耐性がないため、皮膚に使用する医療用塗布としては望ましくない。

【0041】暖活性接着剤アセンブリは特に活性化後に、アセンブリが長期間にわたって低温にさらされるときでも、多孔性の基材に永久に粘着させるために使用される。「多孔性」基材とは、活性化された接着性組成物が少なくとも部分的に浸透可能である構造をもつ、例えば紙、布、木などの基材を意味する。

【0042】実施態様(V)においては、温度活性接着性組成物が、「冷却」ラベルまたはテープ、すなわち特定の使用期間の間は基材に強く固着するが、冷却により容易に剥離され得るラベルまたはテープを処方するために

使用される。このタイプの接着剤アセンブリは当該分野におけるいくつかの要件に取り組んでいる。先ず、多様な基材に良好に接着するが、後で容易に剥離され得る、通常は粘着性の感圧接着剤をもつことが明らかに望ましい。このことは、実質的にはすべてのラベルが、相当な時間を費やし、こすり取り、および／または溶剤もしくは他の化学薬品を使用するのでもなければ完全に剥離され得ないことを知っている、すべてではなくてもほとんどの消費者には容易に理解されよう。さらに、基材の塗装においては、塗装されない領域を覆い隠すためにテープを使用し、後でテープを剥すことが通常行われる。テープの粘着が悪いときは、塗料が覆われた領域にまで浸透し得る。テープの粘着が強すぎると、基材の一部を剥し得、これもまた明らかに望ましくない結果となる。別の例としては、商品に貼るラベルまたは値札は容易に剥がれないように貼り付けることが望ましい。これは現在のところ、ラベルを剥すことによりラベル材料の接着力が失われる結果となるような接着剤とラベルとを選択して使用することにより行われている。これは「いたずら封じ」機能として働くが、このタイプのラベルは剥離が適切であるとき、すなわち購入後でも剥すのは困難である。

【0043】本発明の「冷却」接着剤アセンブリは簡単な冷却により極めて弱い力で接着され得、これにより上述の要件の各々に取り組む。使用される接着剤は、通常は粘着性の感圧接着剤であるが、低温度に冷却されると基材への接着または結合強さの大部分を失い、これにより接着剤アセンブリすなわちラベル、テープなどが、剥がれ残しもなく、またこすり取りや溶剤または他の化学薬品を使用する必要もなく、容易に剥離され得る。このような接着組成物は多くのタイプの基材、例えば金属、ガラス、プラスチックなどに使用され得る。

【0044】ここで使用した「粘着性」という用語は、接着組成物の粘着性または粘着性の性質を表すものである。粘着は通常は親指試験と呼ばれる試験により決定される。つまり親指が、表面の粘着性または粘着性の性質を決定すると見なされている表面と素早く可逆的に接触を行う。実質的にもっと正確で再現性のある粘着性試験は、米国試験材料協会（American Society for Testing and Materials）によりD2979と命名されている。Polyken<sup>TM</sup>という計器を使用するこの試験で、値は、直径5.0 mmのステンレススチール製の棒の端部を接着剤コートアセンブリの表面から剥離するために必要な力をグラムで示す。剥離の前に、棒が毎秒10 mmの速度で該表面に接近して一定の時間、接着剤に接触する。接触の実際の時間は可変および任意である。（ここで報告する値を得るためには半秒間の休止時間が使用された。）測定単位はgrams・cm/秒で与えられ、本明細書で使用される複数の粘着性値はこれに関する。上記協会によりD3121と命名された回転ボール粘着性試験（TRBT、Tack Rolling B



all Test)、および感圧テープ審議会(Pressure Sensitive Tape Council)によるPSTC-6(8/85改訂)もまた広い温度範囲にわたり粘着性を正確にまた再現性よく測定するのにふさわしいものである。この試験は本出願の後述の実験部分において述べる。

【0045】「粘着性」および「粘着性のある」という用語は定性的なものである。接着膜コートの粘着性は、特にコートが厚さ約.005より薄いときには厚さに影響される。一般に、粘着性は厚さに比例して直線状に増大する。異なるコート厚さをもつ異なるサンプルの間でより定量的な評価を行うためには、粘着性値は、サンプルが.001インチの厚さにキャストまたは他の方法で塗布された場合に想定される値に標準化され得る(本出願でいえば標準化されている)。PKIまたはTRBT粘着性決定法のいずれかにより得られた接着剤コートの標準化値特性に関連する用語は、「ほぼ非粘着性」、「僅かに粘着性」、および「粘着性」ということばで表され得る。これらの用語は、各々(1)計器の最小限度値、または力約25 g・cm/秒より低い粘着性値、(2)(1)に示したもののから力約100 g・cm/秒までの粘着性値、および(3)少なくとも力約100 g・cm/秒の粘着性値である近似値に関連するように意図されている。

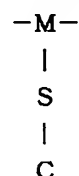
【0046】接着剤コート商品とこれに結合される基材との間の「接着強さ」という用語は、これらの要素を分離させるために必要な力として定義される。

【0047】ここで使用した「剥離」という用語は、接着剤コート商品とこれに結合される基材とが12インチ/分の速度で分離されまた分離されたこれら要素の間の角度が180°近くであるときの、これら要素の間の接着強さを定義するように意図される。接着剤コートの剥離強さはまた、特にコートが.005インチより薄いときは厚さに影響される。通常は、特定の接着剤の剥離強さは厚さの平方根に比例して直線状に増大する。異なるコート厚さで作製された異なるサンプルの間でより定量的な評価を行うためには、剥離強さは、サンプルが.001インチの厚さにキャストまたは他の方法で塗布された場合に想定される値に標準化され得る(本出願でいえば標準化されている)。

【0048】実施態様(I)、(II)および(III)、(IV)および(V)の各々のポリマーは、好ましくは、重量平均分子量が約20,000から2,300,000ダルトン、代表的には100,000から1,300,000ダルトン、最も代表的には250,000から1,000,000ダルトンの範囲である結晶化可能ポリマーまたは結晶化可能ポリマーの機能上の等価物である。本発明のための結晶化可能ポリマーの「機能上の等価物」であるポリマーにより、出願人は上述の温度依存接着特性を示すポリマーを含むものである。接着性組成物に使用され得る結晶化可能ポリマーは、側鎖結晶化可能および主鎖結晶化可能ポリマーを共に含む。違いは前者のクラスの化合物は結晶化可能側鎖部分を含み、後者のクラス

はその骨格構造により結晶化可能とされることである。接着剤アセンブリに混入するために選択されるポリマーは、望ましい相転移温度、接着強さ、および粘着性をもつ組成物を提供する、実施態様により異なるモノマーを有する。接着性組成物はまたここで述べるように2つ以上の異なるポリマーの混合物を含有するように処方され得る。

【0049】「櫛状」ポリマーとも呼ばれる側鎖結晶化可能ポリマーはよく知られており市販されている。これらポリマーはJ. Polymer Sci.: Macromol. Rev. 8:117-253(1974)にてレビューされている。この開示は本明細書において参考として援用されている。一般に、これらポリマーは次の式のモノマーユニットXを含む。



ここでMは骨格原子、Sはスペーサーユニット、およびCは結晶化可能な基である。これらのポリマーは通常は少なくとも約20ジュール/gの、好ましくは少なくとも約40ジュール/gの溶融熱( $\Delta H_f$ )をもつ。ポリマーは「X」により表される50から100 wt.%モノマーユニットを含有する。ポリマーが100%より少ないXを含有する場合は、「Y」または「Z」またはその両者により表され得るモノマーユニットをさらに含有する。ここでYは、Xおよび/またはZと重合化可能な極性のまたは無極性のモノマーもしくは極性のまたは無極性のモノマーの混合物であり、Zは極性のモノマーまたは極性のモノマーの混合物である。これら極性のモノマー、例えばポリオキシアルキレン、ヒドロキシエチルアクリレートを含むアクリレート、アクリルアミド、およびメタクリルアミドは、代表的にはほとんどの基材に対して接着性を増大させる。極性種である「Z」がアクリル酸である場合は、ポリマーの約1-10 wt.%がアクリル酸を有することが好適である。

【0050】ポリマーの骨格(「M」により定義される)は有機構造体(脂肪族または芳香族の炭化水素、エステル、エーテル、アミドなど)であり得、または無機構造体(スルファイド、ホスフェジン、シリコンなど)であり得、また適切な有機または無機のユニット、例えばエステル、アミド、炭化水素、フェニール、エーテル、またはイオン塩(例えばカーボキシル-アルキルアンモニウムまたはスルフォニウムまたはホスホニウムイオンペア、またはその他既知のイオン塩ペア)であり得るスペーサ結合を含み得る。

【0051】側鎖(「S」および「C」により定義される)は脂肪族または芳香族、もしくは脂肪族と芳香族の組合せであり得るが、結晶状態に入り得るものでなければならない。通常例としては、少なくとも10個の炭素

原子の線形の脂肪族側鎖、例えばC14-C22アクリレートまたはメタクリレート、アクリルアミドまたはメタクリルアミド、ビニルエーテルまたはエステル、シロキサンまたはアルファオレフィン、少なくとも6個の炭素のフッ素化脂肪族側鎖、およびアルキルが8から24個の炭素原子よりなるp-アルキルスチレン側鎖がある。

【0052】側鎖部分の長さは、通常は、アクリレート、メタクリレート、ビニルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルエーテル、およびアルファオレフィンの場合の側鎖間の距離の5倍より大である。フルオロアクリレートのブタジエンとの交互ポリマーの極端な場合では、側鎖は、分岐間の距離のたった2倍の長さであり得る。いずれにしても、側鎖ユニットはポリマーの容積の50%より大きい、好ましくは容積の65%より大きい部分を形成する。

【0053】側鎖結晶化可能モノマーの特定の例としては、J. Poly. Sci. 10:3347 (1972)、J. Poly. Sci. 10:1657 (1972)、J. Poly. Sci. 9:3367 (1971)、J. Poly. Sci. 9:3349 (1971)、J. Poly. Sci. 9:1835 (1971)、J. A. C. S. 76:6280 (1954)、J. Poly. Sci. 7:3053 (1969)、Polymer J. 17:991 (1985)に記載のアクリレート、フルオロアクリレート、メタクリレート、およびビニルエステルポリマー、対応するアクリルアミド、置換アクリルアミドおよびマレイミドポリマー (J. Poly. Sci.: Poly. Physics Ed. 18:2197 (1980))、J. Poly. Sci.: Macromol. Rev. 8:117-253 (1974)およびMacromolecules 13:12 (1980)に記載のものなどのポリ(α-オレフィン)ポリマー、Macromolecules 13:15 (1980)に記載のものなどのポリアルキルビニルエーテル、ポリアルキルエチレンオキシド、Poly. Sci. USSR 21:241、Macromolecules 18:2141記載のものなどのアルキルホスファゼンポリマー、ポリアミノ酸、Macromolecules 12:94 (1979)に記載のものなどのポリイソシアネート、Macromolecules 19:611 (1986)に記載のものなどの、アミンまたはアルコール含有モノマーを長鎖アルキルイソシアネートと反応させることにより調製されるポリウレタン、ポリエステルおよびポリエーテル、ポリシロキサンおよびポリシラン、そしてJ. A. C. S. 75:3326 (1953)およびJ. Poly. Sci. 60:19 (1962)に記載のものなどのp-アルキルスチレンポリマーがある。

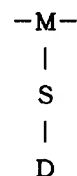
【0054】比較的極性でしかも結晶化可能であるが、結晶となる部分は水分に影響されないポリマーは特定の用途をもつ。例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンまたはコポリオキシアルキレンユニットをポリマーに混入すると、ポリマーはより極性となり、湿った皮膚への接着を向上させる。

【0055】上記の構造における、本明細書で特に好適な実施態様においては、-Clは-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>3</sub>および-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CF<sub>2</sub>Hよりなるグループから選択される。ここでnは8から20までの8および20を含む整数であり、-Sは-O、-CH

2-、-(CO)-、-O(CO)-、および-NR-よりなるグループから選択され、ここでRは水素または低級アルキル (1-6 C)、そして-Mは-[(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CH]-であり、ここでmは0から2である。

【0056】代表的な「Y」ユニットは線形または分岐状のアルキルまたはアリルアクリレートまたはメタクリレート、アルファオレフィン、線形または分岐状アルキルビニルエーテルまたはビニルエステル、マレインエステルまたはイタコン酸エステル、アクリルアミド、スチレンまたは置換スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、および親水性のモノマーである。これらは上述のW084/0387に詳述されている。

【0057】上述のモノマーユニット「M-S-C」に加えて、次のモノマー構造をポリマー中に追加してまたは代わりに存在させ得る。



「D」はポリオキシアルキレン鎖 (例えばポリオキシエチレン) などの親水性のポリエーテル鎖であり、「C」と対照的に、結晶化され得るかまたはされ得ない。

「D」は好ましくは約100ダルトンより高い分子量をもつ。

【0058】複数の立体規則性形態で存在し得るポリオレフィンの場合において重要なことは、粘着性および非粘着性状態の間の転移をはっきりさせるために、ポリマーの立体規則性を注意して選択しなければならないということである。ポリマーは単一の形状、すなわちアタクチック、シンジオタクチック、またはアイソタクチックのいずれかにおいて存在し得るが、融点が偶然に一致しない限りは立体規則性物の混合物としては存在し得ない。異なる融点の様々な立体規則性のポリマーの混合物をもつことにより、転移の幅が広がり、その結果得られるポリマーは狭い温度範囲において接着特性の緩やかな変化を示す結果となる。

【0059】好適な主鎖の結晶化可能ポリマーは水溶性ポリアルキレンオキシド、低級アルキルポリエステル、およびポリテトラヒドロフランを含む。

【0060】側鎖または主鎖のいずれの結晶化可能ポリマーも橋かけ結合され得る、またはされ得ない。接着組成物を橋かけ結合することは、高分子量のポリマーを使用することと同様に、通常は、溶融の流れは減少し、また橋かけ結合しない低分子量の物質より粘着強さが増大する。接着組成物はポリマーの溶融点より高い温度で使用するため、溶融の流れは小さい方が望ましく、これにより接着剤は基材表面へ移動、流動または移行しない。(すなわち、従来の「ホットメルト」接着剤とは対照的に)。従って粘着し損なうことのないように十分な



粘着強さをもつ接着組成物が望ましい。低い溶融の流れと適切な粘着強さは、ブロック共重合または他の当該分野では既知の方法の使用により、適切なモノマー（例えば高T<sub>g</sub>モノマー）の添加、または接着剤アセンブリの調製前、調製中、または調製後に橋かけ結合を誘引することなどの他の手段により達成され得る。

【0061】橋かけ結合された結晶化可能物質を生成するのに様々な方法が利用可能である。結晶化可能モノマーおよび多官能性モノマーを1段階または2段階のいずれかで重合することによりネットワークコポリマーが調製され得る。1段階プロセスは接着剤を適所に形成され得、一方2段階プロセスは中間の処理段階が必要な場合に使用される。様々な多官能モノマー（2、3、または多官能アクリル酸またはメタクリル酸エステル、ビニルエーテル、エステル、またはアミド、イソシアネート、アルデヒド、エポキシなど）が当該分野では知られている。これらの多官能性モノマーは所望の結果により1段階または2段階プロセスにて使用され得る。コポリマーを添加してまたは添加しないで予め形成された結晶化可能ポリマーを橋かけ結合するためには、イオン化放射、例えばベータまたはガンマ放射、過酸化剤、シランまたは同様の硬化剤を使用し得る。イオン橋かけ結合は例えば酸性ポリマーサイトを2または3価の金属塩または酸化物と反応させて橋かけ結合サイトとして働く錯体を生成することにより形成され得る。同様に有機塩または錯体は当該分野で既知の方法により調製され得る。

【0062】物質が過剰な程度まで橋かけ結合されると、結晶性および／または粘着性は、所望の温度活性特性が失われる点まで減少し得る。上述の要因を最適化するためには、橋かけ結合は約0.01パーセントから5モルパーセントまで、好ましくは.05から1モルパーセントの範囲であるべきである。橋かけ結合されたポリマーは通常は、少なくとも約20ジュール/g、好ましくは少なくとも30ジュール/gの溶融熱をもつ。

【0063】効果的な橋かけ結合は物理的な方法によってもまた得られ得る。例えば、結晶化可能な部分を含むブロックコポリマー、および結晶化可能ポリマーより高いガラス転移または融点を示す第2部分が調製され、全質量が結晶化可能ポリマーの融点より高いが第2ポリマーの転移より低いところで物理的な安定性を示す。

【0064】前述のように、接着組成物が、該組成物の第1次溶融転移が約15℃より狭い、好ましくは約10℃より狭い範囲において起こるように選択されたポリマーまたはポリマーの混合物で処方されることがまた好ましい。溶融転移が約5℃と約50℃の間で起こることもまた好適である。さらに、組成物は、溶融範囲以上に上昇すると1分足らずの内に粘着性があらわれ、次に、いかなる基材にも接触させることなく、温度が溶融範囲より2、3度でも下がると非粘着性状態に戻ることが必要である。この逆戻りに要する時間は約5分より短いことが

必要である。後者の粘着性値（PKI）は好ましくは約25 g・cm/秒より低い、または粘着性測定計の最小値である。

【0065】ここで有用な接着組成物は、1つ以上の上述のポリマーに加えて、粘着性付与剤（樹木のロジン、ポリエステルなど）、酸化防止剤、繊維質または非繊維質の充填剤、着色料などの従来の添加物を含有し得る。また、全体的な温度感応特性が有意に影響されることがない場合は、さらに接着剤を含有させることも可能である。接着組成物中の結晶化可能ポリマーの量は約40重量%から約100重量%の範囲であることが好適である。

【0066】本体部材すなわち基材に温度活性接着組成物をコートすること（すなわちテープ、ラベルなどを提供すること）は、例えばスプレー堆積、塗装、浸漬、グラビア印刷、圧延などの多くの方法により行うことができる。接着組成物はまた、転写印刷の場合と同様の方法でリリースシートからの転写により塗布され得る。組成物はそのまま、または適切な溶剤により、またはエマルジョンもしくはラテックスとして塗布され得る。対案としては、適当なモノマーおよび添加物を直接、基材に塗布し、その場で熱、放射、またはその他の適切な当業者には既知の方法により硬化され得る。

【0067】接着テープおよびシートでは、特に、温度活性接着組成物がコートされる支持体は、医療または外科分野において既知の支持体を枚数を問わず含み得る。従って、支持体は織地、不織地、紙、または合成フィルムであり得る。特定の医療上の適用により、支持体は閉塞され得る、またはされ得ない。

【0068】ここで述べた温度活性接着組成物および接着剤アセンブリは様々な医療上の用途、すなわち接着テープ、バンドエイド、固定装置、経皮薬物送達装置、外科用医薬材料、EKG電極などを皮膚に接着させるのに有用であることが、当業者によって理解される。

【0069】これまでの記述および以下の例は本発明の範囲を例示するためのものであり、制限するものではない。

#### 【0070】

##### 【実施例】実験

示差走査熱量計（DSC）を使用して10℃/分の加熱速度で溶融温度および溶融熱を決定した。溶融熱（ $\Delta H_f$ ）はJ/gで表される。結晶化温度もまた10℃/分の冷却速度でDSCにより決定した。剥離強さは2つの異なる方法により測定した。1つはInstron Materials Testing Instrument（IMTI）を使用する方法、もう1つはInstrumentors Slip/Peel Tester（ISPI）を使用する方法である。

【0071】IMTI剥離強さ：次のように剥離強さを測定した。テトラヒドロフランで接着剤処方の溶液（固形分50%）を調製し、柔軟なPVC膜上にキャストして70℃で30分間熱風乾燥させた。1"幅のストリップを1"の

非コート of PVC 膜ストリップで覆った。このアセンブリを37℃の温度で軽く押し合わせた。可変温度チャンバーを装備したInstron材料試験計器を使用して10"/分で平均剥離強さを測定した。

【0072】ISPI剥離強さ：次のように剥離強さを測定した。感圧テープ審議会によりPCTC-1(8/85改訂)と命名された試験方法に従ってInstrumentors, Inc.社のSP-102BSlip/Peel Testerを使用し、装置に付随する操作マニュアルに従って基準化し操作した。さらに次のサンプル調製を行った。コートは、通常は、15%と45%の間の溶質(接着剤)を含有するヘプタン/メチルエチルケトン溶液(90:10)からキャストした。すべてのコートはオープンで50℃で18から24時間の間乾燥した。乾燥したコートを室温で0.50から0.75時間冷却した。個々のサンプルを(支持体基材の)押し出し方向に長さ方向に切断した(通常は0.5インチX5.0インチのストリップ)。各サンプルのコート厚さを0.1 milの単位まで計測した。各サンプルの少なくとも3箇所を測定し、これらの箇所の平均を厚さ値とした。各試験サンプルの最も薄い箇所から最も厚い箇所への変動値は0.25 milを越えず、すべての試験サンプルの厚さ値間の変動値は0.25 milを越えなかった。サンプルの厚さ値の(.001インチ単位)の平均値をコート厚さとして報告した。コート厚さの測定後できるだけ早く剥離試験を行った。試験基材の表面は.012インチの厚さのTuftane 410 (Lord Corporation, Erie, PA)のポリウレタン膜であり、これを両面カーペットテープにより温度制御プラテンに固定した。特定の試験温度で試験を行う前に各サンプルを5分間試験表面に放置した。各特定温度で10サンプルを試験した。各サンプルは、試験表面に接触させた後直ちに4.5ポンドのゴムローラで圧延した。ローラは12インチ/分の速度でサンプルの表面を両方向に移動させた。平均剥離強さおよび最終表面温度を記録した。

【0073】次の3つの異なる方法で粘着性値を測定した。第1は表面感触分析器(STA, Surface Texture Analyzer)を、第2はPolyken™計器(PKI)、そして第3は粘着性圧延ボール試験(TRBT)を使用する方法である。

【0074】STA粘着性測定：表面感触分析器(Voland-Stevens-LFRA Texture Analyzer)を使用して粘着性を測定した。探針を10秒間接着剤に接触させ、0.2 mm/秒で引き上げた。ここで報告される粘着性値は平均最大示数である。

【0075】PKI粘着性測定：米国試験材料協会によりD2979と命名された方法により粘着性を測定した。Polyken™計器を使用するこの試験では、値は、直径5.0 mmのステンレススチールの棒の端部を接着剤コートアセンブリから剥離するために必要な力をグラムで示す。剥離の前に、棒が毎秒10 mmの速度で該表面に接近し、一定の時間、接着剤と接触する。接触の実際の時間は可変およ

び任意である。ここでは半秒間の休止時間を選択した。試験は通常は室温で行なった。測定の単位はgrams・cm/秒とした。

【0076】TRBT粘着性測定：米国試験材料協会によりD3121と、また感圧テープ審議会によりPSTC-6(8/85改訂)と命名された圧延ボール試験により粘着性を測定した。この方法は理想的に、広い温度範囲にわたり粘着性を正確にまた再現性よく測定するのに適した。この試験は指定された21° 30'の斜面、直径7/16の鋼鉄製ボール、および上に一層のScotch™ 3Mブランドの両面カーペットテープ(23-8049)が載置される温度制御された平坦で硬く滑らかなプレートを使用する。試験ストリップを接着面を上にしてテープの上に置き、リリースライナーで覆い、標準の4.5 lbゴム製車輪で圧延する。試験ストリップがプレートと均衡する温度になると、リリースライナーを剥離してボールを傾斜面上の端部から開放する。ボールは傾斜面を転がり落ちて運動量を蓄え、水平の紙面ストリップに到る。この時点で回転しているボールは一定の距離だけ進行の速度を落とし(粘着性の程度による)そして停止する。(傾斜面の端部とボールの中心との間の)停止距離の測定値の平均を記録する。5回の試験で平均値を決定する。粘着性の単位の一貫性を維持するために、次の、TRBT(動程のcm)からPolyken™試験計器により生成されるものの単位への経験による換算を行う。

【0077】

粘着性(g・cm/秒)=動程のk/cm+7.25 g・cm/秒  
ここで、k=735 g/cm<sup>2</sup>/秒

粘着性温度の測定：1"×1"試験サンプルを両面接着テープにより金属プレートに接着面を上にして接着し、金属プレートを温度制御オープンに入れて10分間で選択した温度と均衡するようにした。直径1cmのプラスチック棒を1秒間、接着剤の表面に軽く押し当て次いで離し粘着性を試験した。最も低い温度で試験した後、オープンの温度を2℃だけ上昇させて試験を繰り返した。粘着性温度は著しい粘着性が最初に観察された最低温度として定義される。

【0078】実施例1

ヘキサデシルアクリレート10g、エチルアクリレート2g、還元トルエン15ml、及びAIBN 0.06g、を混合し、窒素雰囲気中60℃で12時間加熱してポリマーを調整した。得られたかたまりを調整物質はエタノールで抽出し、真空中で乾燥しゴム状のかたまりを得た。熱分析からわかるように、この物質は融点34℃、凍結点26℃、及び融解熱64J/gを示した。この物質のサンプルを、70℃まで加熱し、厚さ0.001"の膜にプレスした。膜のサンプルを、市販のプラスチック支持体を持つPSAテープの接着剤側の上に置き、25℃に保存する。得られたテープは接触に対し粘着性がなく、室温では紙に対する粘着性または接着性を示さなかった。このテープを、しかし

ながら、被検者の手首に置くと、ほぼ瞬時にして粘着性となり、すぐれた接着性を示した。皮膚から剥し、室温で保存すると、テープは速やかにその粘着性及び接着性を失った。

#### 【0079】実施例2

5%アクリル酸、5%エチルアクリレート-ヘキサデシルアクリレートコポリマー(1g)に、トルエン1ml、及び架橋剤として、XAMA2 (Virginia Chemicals, Portsmouth, VA) 0.004gを混合した。この物質を、80℃で二日間放置した。より粘性の高いこの溶液を塗るようにするためにトルエンをさらに加えた。この混合物は、次いで、透明なPVC膜の上に塗布し、80℃で1時間乾燥し、放置して冷却した。この組成物は、体温で皮膚に対するすぐれた接着性を示し、冷たい湿ったタオルで簡単に剥された。この接着剤は、室温では粘着性を示さなかった。

#### 【0080】実施例3

ヘキサデシルアクリレート16g、イソデシルアクリレート(Sartomer) 3g、アクリル酸1g、及びAIBN 0.100gを、トルエン30mlと混合し、窒素で置換し、70℃で11時間で反応させた。得られた溶液を、メタノール中に沈澱させ、乾燥した。テストサンプルを、溶液によって調整し、テトラヒドロフランの50%固形分のポリマー溶液をPVC支持体の上にコーティングし、50℃で乾燥して調整した。得られた接着剤の乾燥厚さは約0.0025cmであった。架橋されたサンプルは、コーティング及び乾燥の前に、接着剤溶液にXAMA2を加えて調整された。STA粘着性及びIMTI接着強度は、表Iに示されるように、20℃及び39℃で測定された。

#### 【0081】

#### 【表1】

表 I

硬化 (% w/w)	粘着性 (g/cm <sup>2</sup> )		剥離強度 (g/cm)	
	(20℃)	(39℃)	(20℃)	(39℃)
0	0	>100	<4.5	7
0.75	0	12	<4.5	--
0.35	0	15	<4.5	21

#### 【0082】実施例3a

ヘプタンを溶剤として使用し、触媒(AIBN)の量を減らし、反応時間を長くして、以下のポリマーを調整した。下の表IIで使用される記号C16、C6、及びAA

は、それぞれモノマーの、ヘキサデシルアクリレート、ヘキシルアクリレート、及びアクリル酸を表す。

#### 【0083】

#### 【表2】

表 II

サンプル	モノマー含量 (%)			モル重量 Mw (K=1000)
	C16	C6	AA	
555	83.5	12.5	4	914 K
557	83.5	12.5	4	862 K
558	83.5	12.5	4	739 K
563	83.5	12.5	4	
639	84	13	3	401 K
999	25	72	3	999 K

【0084】最初の5個のサンプルのDSC分析では、融点のピークは約29℃から31.4℃の間で表れた。これらのサンプルのうち、約27.5℃より前で融解し始めたものはなかった。そして、すべてのサンプルは、温度が35℃に達したとき、完全に融解した。エンタルピー値(融解熱)は、44と52J/gの間であった。サンプル999は、5℃

以上で一次転移は検出されなかった。

#### 【0085】実施例3b

ポリマーの混合物を、接着組成物をつくるために、以下のように使用した。

#### 【0086】

#### 【表3】

表 III

原料 または サンプル番号	重量部 (g)
555	12.73
557	13.26
558	21.93
563	9.02
639	39.62
ラウリル 酸	3.39

【0087】この混合物の接着特性は、実施例3dに示される。

#### 【0088】実施例3c

ドデセンポリオレフィン、次のように調整した：乾燥

された、2リットルの反応フラスコに、乾燥ヘプタン100mlを乾燥窒素雰囲気下に加えた。触媒を、0.7mlのTiCl<sub>4</sub>及び3mlのAl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>を溶剤に加えて調整した。その系を1時間室温で攪拌し(温度を一定に保つためバスが使用された)、酸素の痕跡をすべて取り除くために、乾燥窒素で置換した。次に、ドデセン240ml(180g)を通常通り無水状態でフラスコに加えた。重合反応を5時間続けた。この終わりに、反応をエタノールで冷却した。ポリマーが沈澱し、溶液をデカントした。沈澱物を新しいアルコールで洗浄し、次いで、トルエン中に90℃を超えない温度で溶解した。この溶液に過剰のエタノールを加えて、再び沈澱させた。その物質を、濾過し、真空オーブン中室温で乾燥した。最終乾燥生成物は89gだった。ポリマーの粘度をシクロヘキサン中で測定した。固有粘度及び比粘度の値は、濃度ゼロに外挿して、それぞれ4.22及び3.79であった。固有粘度はこれらの値の平均値をとった。そのため $[\eta] = 4.01 \text{ dl/g}$ 。DSC分析により、ポリマーサンプルが31℃から始まり52℃まで広がる幅広い融点ピークを示すことがわかった。エンタルピー(融解熱)値は、28J/gであった。

#### 【0089】実施例3d

以下の実験は、接着剤をコートした商品の温度が、多種の接着剤の粘着性にどのように影響するのかを示すために行われた。市販の3M™ Steri Drape 1040Surgical incise drapeがコントロールとして使用された。接着剤コーティングは0.001インチ厚と測定された。実施例3bの生成物を、溶剤として混合比90:10のヘプタン：メチルエチルケトンを使用し、duPont Hytrel™支持体上にキャストした。乾燥接着剤コーティングの厚さは0.00175インチであった。規格化して標準3Mコントロールと粘着性値を比較するために、粘着性値を1/1.75だけ減らした。実施例3cの生成物をヘプタン溶液からマイラーポリエステル膜の上にキャストした。乾燥接着剤コーティングの厚さは0.00250インチだった。規格化して標準3Mコントロールと粘着性値を比較するために、粘着性値を係数1/2.5だけ減らした。粘着性値を種々の温度で測定した。サンプルの温度は測定された温度よりも高くなることはなかった。以下の表IVは、コントロールの粘着性値及びサンプルの規格化された粘着性値を挙げている。(すべての値はg・cm/秒単位で示される。)

#### 【0090】

#### 【表4】

表 IV			
温度 (°C)	3M コントロール	実施例 3b	実施例 3c
23			14.66
25	90.77		14.66
26	123.92	21	14.66
27	72.29	21	14.66
28	52.62	26.63	15.25
29	71.16	211.26	29.07
30	97.99	273.43	38.77
31	75.31	297.71	
32	57.94		59.05
35		470.82	57
40			64.04
45			390.2

【0091】データーは、コントロールが、測定された温度で、常に粘着性があるか、または幾分粘着性があり、測定温度に顕著には影響されてはいないことを示している。実施例3cのマルチタクトックポリオレフィン、28℃以下で粘着性がなく、温度が28℃以上に上がると幾分粘着性となり、次いで、45℃まで温度が上がるとどんどん粘着性になった。反対に、実施例3bの混合物は、28℃以下では粘着性を持たず、次いで、28℃以上で粘着性を持つようになった。

【0092】実施例3bで生成された接着物質9gを、実施例3aで挙げられている1gのポリマーサンプル999と共に、混合比90:10のヘプタン：メチルエチルケトン溶剤の中に混合し、その溶液を実施例3dに記載さ

れているように支持体の上にキャストした。最終乾燥膜厚は、0.001インチだった。粘着性を調べると、525g cm/秒が得られた。

#### 【0093】実施例3e

この実験は、サンプルを70℃まで熱してから、23℃まで冷却したとき粘着性の減少の時間的推移を示すために行われた。実施例3b及び3cで調整され説明されている、新しいサンプルをこの研究のために使用した。サンプルは、マウントしてから70℃で2時間調節した。全ての粘着性値を23℃で測定した。以下の表Vは、規格粘着性値及びサンプルの規格粘着性値の対数を挙げている。

#### 【0094】

#### 【表5】

表 v

時間 (時間)	実施例 3b	実施例3b の釘数	実施例 3c	実施例3cの 釘数
0.03	28.14	1.45	>400.00	2.60
0.08	20.94	1.32	>400.00	2.60
0.17	20.94	1.32	>400.00	2.60
0.50	20.94	1.32	>400.00	2.60
1.00	20.94	1.32	>400.00	2.60
2.00	20.94	1.32	>400.00	2.60
5.00	20.94	1.32	>400.00	2.60
8.00	20.94	1.32	>400.00	2.60
24.00	20.94	1.32	172.84	2.24
48.00	20.94	1.32	94.78	1.98
72.00	20.94	1.32	90.40	1.96
120.00	20.94	1.32	75.85	1.88
126.00	20.94	1.32	55.78	1.75
127.00	20.94	1.32	53.07	1.72
144.00	20.94	1.32	36.58	1.56
152.00	20.94	1.32	32.30	1.51
169.00	20.94	1.32	39.65	1.60
171.00	20.94	1.32	33.98	1.53
192.00	20.94	1.32	30.48	1.48
199.00	20.94	1.32	40.12	1.60
200.00	20.94	1.32	22.55	1.35
216.00	20.94	1.32	27.60	1.44
240.00	20.94	1.32	22.90	1.36
247.00	20.94	1.32	21.16	1.33
248.00	20.94	1.32	15.60	1.19
			14.66	1.17

【0095】データーは、サンプル3cが高度の粘着性を数日間保っていることを示している。10日経つと、サンプル3cは粘着性のない状態に戻る。反対に、サンプル3bは、0.08時間以内、約5分間以内で、粘着性のない状態に戻る。

#### 【0096】実施例3f

この実験は、本発明の接着組成物が、皮膚のような基材(Tuftane 410)に、わずかに数℃皮膚温度よりも高い温度と低い温度で、すばやく良好な結合を形成することを示すために行われた。これに対して、従来のPSAは、この温感特性を与えない。剥離強度測定が、これらの特性を区別する。最初の組合せでは、サンプルは、サンプルが貼り付けられて測定される温度を超えなかった。実験の第2番目の組合せでは、接着部(支持体-接着剤-

基材)を皮膚温度(20℃)よりも数度低い温度に冷却した後で、接着強度が弱まることを示す証明が行われた。接着剤は実際に、接着部が20℃に5分間冷却される前に、最初の実験の組合せで使用された温度の範囲内で基材に貼り付けられた。次いで、剥離強度が測定された。表VIは、市販の3M™ Steri Drape 1040 Surgical incise drapeコントロールを含む、実験の両方の組合せに対する規格剥離強度値(g/cm)を挙げている。「@affix temp」及び「@20℃」という用語は、結合ができたとき及び剥離試験が行われたときのそれぞれの接着部分の温度を示している。

#### 【0097】

【表6】

表 vi

接着温度(℃)	サンプル 3b @ Affix Temp	サンプル 3b @ 20℃	3M コントロール @ affix Temp	3M コントロール @ 20℃
38.0		30.00		111.67
37.1	79.28			
37.0			87.36	
36.0		28.73		107.74
34.0	67.68			
33.8			89.55	
33.0		11.34		107.85
32.0	67.69		90.69	
31.0		12.85		99.17
30.2			89.88	
30.1	52.95			
28.0	28.45			
27.9			100.16	
26.0	0.00			
25.7			101.81	
22.7	0.00		110.98	

【0098】結果は、3Mコントロールの剥離値は、接着及び剥離に使用された温度範囲をまたがって、比較的

フラットであることを示している。接着の後冷却されたときに、それらの接着部において、剥離強度の顕著な損

失は起こらない。実際に、値は高くなっているようである。逆に、3bサンプルは剥離強度値について、28℃前後の転移点でかなりの非連続性を示す。さらに、データは、接着部が28℃の転移点以上のある温度で接着された後、20℃にまで冷却されたとき、著しい剥離強度の減少を表している。

#### 【0099】実施例4

ペンタデシルアクリレート19g及びアクリル酸1gを、ヘプタン20ml、エチルアセテート10ml及びAIBN0.070gと混合し、得られた溶液から、ガスを抜き、70℃で17時間混合した。ポリマーを、分離し、真空中で乾燥した。ポリマー1gと0.003gのXAMA2を2mlの1:1ヘプタン：エチルアセテート中に溶解し、0.005cm厚のポリウレタン支持体(2103AE, Dow Chemical, Midland Michigan)の上にコートし、80℃で15分間乾燥した。得られたテープは、室温で粘着性を持たないが、皮膚に塗布すると速やかに接着した。被検者上で36時間テストしたが、皮膚から接着剤または膜が剥離することはなかった。

#### 【0100】実施例5

2gのヘキサデシルアクリレート、エチルアクリレート、アクリル酸コポリマー(76.5:20:2.5)が、4mlの1:1エチルアクリレート：ヘプタン溶液及び0.0043gのXAMA2と混合し、得られた溶液を、ウレタン膜の上にコートし、110℃で15分間乾燥した。得られた膜は25℃で粘着性がないが、被検者に容易に接着した。サンプルは、洗浄時にも接着性の劣化を示さなかった。36時間テストの間、接着剤の剥離は、見られなかった。

#### 【0101】実施例6

実施例3のポリマーだけと0.3%のXAMA2を、ウレタン支持体の上にコートし、110℃で15分間乾燥した。両方のサンプルは、室温で粘着性がなく、人の皮膚に接触すると速やかに粘着性を持つ。3個の1"x1"テストサンプルを、7時間被検者に塗布した。このとき、架橋されていないサンプルは、剥されると、縁の周りで皮膚から持ち上がり、皮膚の上に粘着性のある残留物を残したことが観察された。架橋されたサンプルは、対照的に、良好に接着されたままで、剥離の際に皮膚の上に粘着性のある残留物を残さなかった。

#### 【0102】実施例7

ヘキサデシルアクリレート、メチルアクリレート、及びアクリル酸(重量比85:10:5)のコポリマーを、上記実施例3と同様に調整した。1gのサンプルを0.0024gのXAMA2、ヘプタン1ml、エチルアセテート1mlと混合し、ウレタン支持体の上にコートし、上記の実施例6と同様に硬化した。6個の2.54cm x 2.54cmテストサンプルを、26時間の被検者に塗布した。3個のサンプルを、室温で剥がし、もう3個のサンプルは、冷たいペプシの缶で剥離の前に20秒間冷やした。室温で剥離した全てのサンプルには、被検者から剥がされた皮膚が目に見える量残った。冷却されたサンプルのうち2つは目に見え

る量の皮膚剥離はなく、一方3番目のものは極めて少量の皮膚剥離を示した。

#### 【0103】実施例8

ヘキサデシルアクリレート43g、エチルアクリレート6g、アクリル酸1g、及びAIBN約0.500gを、エチルアセテート150gに溶解した。溶液を窒素で置換し、45℃で24時間、その後60℃で2時間加熱した。粘性の反応生成物を、通常どおり冷却エタノール中に沈澱させた。真空オーブン中で乾燥した後、この物質を、ヘプタン(30%固形分)に溶解した。ステアリン酸亜鉛1重量%(ポリマーを基準にして)を溶液の半量に加えた。

【0104】残りの半量の溶液をポリウレタン(Tuftane)のシート上に膜をキャストするために使用した。得られた乾燥された膜の厚さは0.00075インチであった。0.5 x 1.5平方インチの細片をこのシートから切り出し、皮膚表面にのせた。細片は、粘着性のない状態から非常に粘着性のある細片に速やかに変化した。この細片は、5時間貼り付けられてから、1cm/秒の速度で剥離された。Chatillon DFG-2 デジタルグラムゲージを、標準状態で剥離に必要な力を調べるために、サンプルを冷たい湿めった布で数分間冷やした後、使用した。冷却していない場合、剥離力のピークは0.273kgだったが、冷却した場合、約0.132だった。この2種類の剥離方法の剥離にかかる仕事率の差を計算した。剥離前に冷却する場合に比べて、皮膚温度で剥離する場合に必要なエネルギーは、2.25大きいことをその計算は示した。

【0105】イオン性架橋剤、ステアリン酸亜鉛、を含む溶液の一部を上記と同様の支持体にキャストした。この場合、サンプルの半分はソーダの水で冷却された缶で冷やした。皮膚温度サンプルの剥離に要した力の平均は、0.156kgで、冷却サンプルの剥離に要した力は、僅か0.036kgだった。

#### 【0106】実施例9

上記の実施例5のウレタンでコートされた架橋された接着剤を、Tuftane 410ポリマー膜(Lord Corporation, Erie, PA)のサンプルに塗布し、35℃に暖めた。物質はこの温度で良好に接着したが、20℃まで冷却すると接着性を示さなかった。

#### 【0107】実施例10

ポリオクタデシルメタクリレートアクリル酸コポリマー(97.5:2.5)1gを、エチルアセテート1ml及び0.0028gのXAMA2と混合し、上記の実施例6と同様にウレタン支持体上にコートした。4個の1"x1"サンプルを被検者に塗布した。24時間後、2個のサンプルを室温で剥離し、別の2個は冷えたペプシの缶で最初冷却し、次いで、剥がされた。室温で剥離された2個のサンプルには、目に見える皮膚剥離があったが、はじめに冷却されたサンプルからは目に見える皮膚剥離は検知されなかった。

#### 【0108】実施例11



ヘキサデシルアクリレート4.25g、テトラデシルアクリレート4.24g、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(DP=8)メタクリレート1.02g、及びアクリル酸0.50gを、60℃で14時間、0.033gのAIBNを含有するトルエン20ml中で重合してポリマーを調整した。得られたポリマーのサンプルを、0.25%XAMA2と混合し、上記の実施例6と同様にウレタン支持体の上にコートした。

#### 【0109】実施例12

M.W.2900, (Scientific Polymer Products, Ontario, New York)のポリテトラヒドロフラン31g、ヘキサメチレンジイソシアネート1.85g、ジブチルチンジラウレート1滴、及び乾燥トルエン200mlを混合し、24時間混合し、次いで、エタノール5mlを攪拌しながら加えた。得られた混合物を、スライドガラスにコートし、100℃で1時間乾燥し、次いで、一晚放置して冷却した。得られた膜は10℃では粘着性がなかったが、皮膚温度では粘着性があった。しかし、流動する傾向は見られなかった。

#### 【0110】実施例13

ポリテトラヒドロフラン(M.W.2900)1g及び実施例12のポリマー溶液3.0gを混合し、顕微鏡のスライドガラスの上にコートし、100℃で12時間乾燥し、放置して冷却した。

#### 【0111】実施例14

トルエン20mlに、ヘキサデシルアクリレート8.5g、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(DP=8)メタクリレート1.0g、アクリル酸0.5g、及びの0.0667gAIBN

を加えた。溶液は、窒素で置換され、60℃で14時間加熱された。生成物を、エタノール中に沈澱させ、濾過し、真空で乾燥した。テストサンプルは、溶液キャストイングにより調整された。溶液は、上記のポリマー2g及び全重量が6gになるように十分なエチルアセテートを含んでいた。この溶液の一部に、0、1、2、及び3%のXAMA2を加えた。各溶液を、ポリ塩化ビニル膜上に、3milに設定された8.7cm幅のブレードを使用してキャストした。膜を空気中で乾燥し、次いで、1時間58℃で加熱した。各々の膜の幅は、8.1 7.6 7.3 6.8cmだったが、これは架橋がいろいろな程度で起こったことを示している。

【0112】各サンプルは、36℃以上の温度で粘着性を持った。XAMA2の量が増えるにつれて、粘着性が小さくなることが明らかであった。

#### 【0113】実施例15

実施例13と同様、ヘキサデシルアクリレート、エチルアクリレート、及びアクリル酸を80:15:5の割合にして、ポリマー溶液を調整した。テストは、実施例14に記述されているようにして行われた。

#### 【0114】実施例16

実施例3、4、5、7、11、14、及び15の組成物の上記のように測定された粘着性温度を表IIに示す：

#### 【0115】

#### 【表7】

組成物	% XAMA 2 (w/w)	粘着温度
Example 3	0	31
Example 3	0.32	29
Example 4	0.3	31
Example 5	0.22	29
Example 7	0	33
Example 7	0.30	33
Example 11	0.25	27
Example 14	--	33
Example 15	0.25	29

#### 【0116】実施例17

暖活性化された感圧性接着剤アセンブリは、次のようにして調整した。(a)ヘキサデシルアクリレート84%、ヘキシルアクリレート13%、及びアクリル酸3%から成り、重量平均分子量(トルエン中)1.2 x 10<sup>6</sup>を示すポリマーを26重量部(b)ヘプタン66.6重量部及び(c)メチルエチルケトン7.4重量部を含有する溶液を、ケイ素化されたポリプロピレン紙のリリースライナー支持体上にキャストするために使用した。#90巻線形コーティングロッド(Paul N. Gardner Co.)を使用して、最終ウェットコーティングの膜厚が約1.75milとした。空気乾燥の後、膜厚は約10milであった。膜を培養器(対流)オープンで18時間50℃で加熱した。最終乾燥接着剤膜の膜厚は約2.5milで、29℃の融解温度を示した。

【0117】上記で生成された膜アセンブリまたは転移素子を、2つの工程の最初に、ホット・メルト・フィル

ムに塗布するために使用した。最初に、素子を、接着面を下にしてWhatmanペーパーストック#4の上に置いた。アセンブリを約35℃にまで熱し、標準4.5 lbローラーで圧延した。接着剤膜は、強い接着を形成し、この工程の間に実際に紙へ転移した。これは、リリースライナーは接着剤膜から分離できたが接着剤膜は紙からは分離できなかったことにより確認された。接着剤支持紙が、室温(約25℃)に保たれている間に、その上にデザインを施した。その後、リリースライナーを剥離した。接着剤コーティングは、なめらかで粘着性がないように見えた。小さな形をこの紙から切り取り、その外観を高めるために、別の白色ボンドのシートの縁に置いた。

【0118】次の工程は、実験の第二段階である。切り出されたデザインは、全く粘着性がないので、容易に貼りなおすことができた。調整が十分になされてから、一枚の薄いボール紙で覆い、2枚のスチール板の間に配置

した。次いで、そのアセンブリを、35℃に保たれたオープンに5分間入れた。スチール板は弱い圧力板として作用する。次いで、アセンブリを、分解し、デザインの施された白色ボンド用紙を、室温（約24℃）環境内で速やかに検査した。デザインが永久的にボンド用紙に付いていることは明らかであった。用紙を冷蔵庫に置いた場合でさえ、デザインはその位置に残り、安定であった。

#### 【0119】実施例18

「冷却」ラベルを、以下のように調整した。（a）25重量部の40:60のポリマー混合物、第1ポリマーはヘキサデシルアクリレート84%、ヘキシルアクリレート13%、及びアクリル酸3%を含有し、重量平均分子量（テトラヒポロフラン中） $1.9 \times 10^6$ を示すポリマーであり、第2ポリマーはヘキサデシルアクリレート74%、イソデシルアクリレート20%、及びアクリル酸6%を含有し、重量平均分子量（トルエン中）50,000を示すポリマー、及び（b）混合比90:10のヘキサン：メチルエチルケトンの混合物から成る溶剤の75重量部を含む溶液を、ケイ素化されたポリプロピレン紙のリリースライナー支持体上に膜をキャストするために使用した。適切な巻線形のコーティングロッドを使用して、最終ウェットコーティングの膜厚が約1.25milであるようにした。空気乾燥の後、膜の厚さは約1.25milであった。接着剤アセンブリは、通常のPSA品と類似していた。膜アセンブリは培養器（対流）オープンで50℃18時間加熱した。最終乾燥

接着剤膜の厚さは約1.25milで、21℃の融点を示した。コーティング工程及び乾燥工程を、最終乾燥接着剤膜厚2.5milを生成するまで繰り返した。

【0120】上記で生成された転移素子を、接着面を下にしてWhatmanペーパーストック#4の上に置いた。このアセンブリを約40℃にまで熱し、標準4.5 lbローラーで、接着ポリマーが用紙のセルロース繊維の隙間に流れ込むように圧延した。接着剤膜は、リリースライナーが接着剤膜から分離できたが接着剤膜は紙からは分離できなかったことに示されるように、この工程の間に用紙と強い接着を形成し、実際に用紙へ転移した。

【0121】アセンブリを幅3/8"、長さ2"の細片に切り取った。これらの細片リリースライナーの剥離の後にこれらの細片が塗布される基材を室温（約24℃）に調整した。テストチューブ、合成皮革、プラスチックペン、金属ペン、ペンキが塗られた木製鉛筆、及び小型木製ニス製品が、基材として選択された。

【0122】細片は各基材に良好に接着した。それらを剥そうとすると、紙ラベルが引き裂かれた。この結果はこのアセンブリが不正にさわれないようにできていることを例証し、確証している。

【0123】ラベルが貼られた基材が5℃で15分間保たれている冷たい容器の中に置いた場合、このラベルは、紙が破れることなく容易に剥がされた。接着剤は、何ら傷のない表面を残している基材に転移しなかった。